Zur Kenntnis der organischen Salze des Berylliums.

Auszug aus einer Schrift

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Erwin Mantel.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Promotion: 2. März 1921.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schlesische Buchdruckerei- und Verlagsgesellschaft m. b. H. (Karl Vater & Co).
Breslau 10, Matthiasstraße 12

Lebenslauf

Ich bin am 5. März 1890 als Sohn des Fortbildungsschuldirektors Georg Mantel in Breslau geboren. Das Realgymnasium zu Striegau verließ ich mit dem Primanerzeugnis. An der Universität Breslau bestand ich das Verbandsexamen in der anorganischen Chemie und an der Universität Leipzig das in der organischen Chemie (Juni 14). Bis 30. 8. 16 war ich im Felde und von da an bis zum 26. 11. 18 Militärchemiker am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem. Am 7. 5. 19 bestand ich das Abiturientenexamen am Realgymnasium „Am Zwinger“ in Breslau, bezog darauf wieder die Universität Breslau, um eine Doktorarbeit zu verfassen. Am 15. Juli 1919 wurde ich 1. Assistent am Institut für landwirtschaftliche Pflanzenproduktionslehre (Chem. Abtl.). Ich trat am 4. März 1920 in den Ehestand.

Berichterstatter: Professor Dr. Julius Meyer.

Rigorosum: 16. Februar 1921.

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophischen Fakultät der Universität Breslau

Das Beryllium bildet nur sehr schwer binäre, normale Salze mit organischen Säuren. Mit Fettsäuren ist das Azetat und Propionat einwandsfrei erhalten worden, mit zweibasischen Säuren nur das Oxalat $+ 3\ H_2O$, weniger schön das Tartrat $+ 3\ H_2O$. Alle übrigen in der Literatur angeführten normalen Salze sind Eindampfungsprodukte, und ihre Existenz ist solange in Zweifel zu ziehen, als sie nicht auf physikalisch-chemischem Wege einwandsfrei bewiesen ist. Meine eigenen Versuche zur Darstellung des normalen Berylliummalonats und -succinats führten zu dem Ergebnisse, daß sich aus verschiedenen Versuchslösungen ein weißes amorphes Pulver abschied, das einen Gehalt von etwa 6,8% Be hatte. Es wurde zunächst für ein Gemisch von Malonsäure und BeO gehalten, da es bei 150° kein Wasser abgab, also nicht mit dem $CH_2 < {COO \atop COO} > Be + 1\ H_2O$ identifiziert werden konnte, das theoretisch einen Gehalt von 7,05% Be hat. Als aber später bei Versuchen zur Darstellung des Kalium-Beryllium-malonats und Natrium-Beryllium-malonats verschiedentlich wieder dasselbe Pulver erhalten wurde, wurden von diesem Verbrennungen gemacht, die gut übereinstimmten und zu der Bruttoformel $Be\ C_3\ H_4\ O_5$ führten, d. h. Beryllium-malonat $+ 1$ Mol Konstitutionswasser:

$$CH_2 < {COO \atop COO} > Be \cdot H_2O$$

Das entsprechende Salz wurde von der Bernsteinsäure erhalten:

$$C_2H_4 < \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} > Be \cdot H_2O$$

Ein Salz der Malonsäure von der Formel

$$CH_2 < \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} > Be$$

und ein entsprechendes der Bernsteinsäure

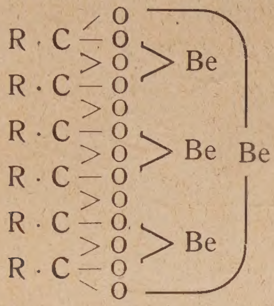
$$C_2H_4 < \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} > Be$$

konnte nur aus einer Lösung mit äquivalenten Mengen Säure und Be $(OH)_2$ dadurch erhalten werden, daß man diese Lösung ganz vorsichtig im Exsikkator über H_2SO_4 bei schwachem Vakuum im Eisschrank eindampfte. Es entstand eine feste Masse, die schönen kristallinen Bruch zeigte. Organische Lösungsmittel, die eine Umkristrallisation hätten ermöglichen können, konnten nicht gefunden werden. Somit sind dieses Beryllium-malonat und -succinat ohne Wasser zunächst noch nicht als definierte chemische Individuen anzusprechen.

Salze vom Typus Be_4OR_6 (R = Säurerest) sind bis zum Isovaleriat einwandsfrei dargestellt und in der Literatur bisher allgemein als „basisch" bezeichnet worden. Sie fallen durch ihre äußerst charakteristischen Eigenschaften auf:

1. unlöslich in Wasser, löslich nur in ganz wenigen organischen Lösungsmitteln,
2. sie sublimieren oder destillieren beim Erhitzen ohne Zersetzung,
3. sie leiten den elektrischen Strom weder in gelöstem noch in geschmolzenem Zustande,
4. sie gehen beim Zusammenschmelzen mit Säureanhydrid im Rohr in die normalen Salze über.

Glassmann bezeichnet sie als Salze *kondensierter* Orthofettsäuren und gibt ihnen die Konstitution:



Gegen diese Formulierung spricht aber:

1. Es gibt keine *kondensierten* Orthofettsäureester — auf die sich Glassmann beruft —, die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in normale Ester übergehen.

2. Das normale Azetat geht durch Wasseraufnahme in das „basische“ über.

3. Diese basischen Salze leiten den elektrischen Strom nicht.

4. Glassmann will „basische“ Salze anderer Säuren durch Neutralisation der Säure mit Be CO_3 und Eindampfen der Lösung im Vakuum über H_2SO_4 erhalten haben. Diese Art der Darstellung ist abzulehnen und die Existenz der erhaltenen Salze zu bezweifeln.

5. Die von Glassmann behauptete Analogie mit orthofettsauren Salzen anderer Metalle besteht nicht, da das z. B. erwähnte $CH_3\,C\begin{array}{c}O\\O\\O\end{array}Bi$ gar kein Salz einer *kondensierten* Orthofettsäure ist und da zudem die angeführten Radikale Bi O —, Zr O = und U O_2 = durchaus beständige, definierte basische Salze mit anorganischen Säuren zu bilden vermögen.

Auch mit der von H. Biltz aufgestellten Konstitutionsformel

$$[Be \cdot 3\,Be\ (CH_3\,COO)_2]\ O$$

bin ich nicht einverstanden, da kein ionogen gebundener

Sauerstoff vorhanden ist, der in Lösung OH Ionen bilden und durch andere negative Elemente zu ersetzen sein müßte.

Aus den angeführten Gründen wird vielmehr folgende Formulierung vorgeschlagen:

$$[Be\ O\ ([CH_3\ COO]_2\ Be)_3]$$

Wir haben es somit mit einer neuen Klasse komplexer Salze zu tun.

Die Existenz aller übrigen in der Literatur angegebenen Salze von demselben Typus mit anderen als eingangs dieses Abschnittes erwähnten Säuren ist zu bezweifeln, da sie bisher nichts weiter vorstellen als Eindampfungsprodukte und somit keinen Anspruch auf die Bezeichnung eines chemischen Individuums haben, solange keine anderen Beweise als Analysenwerte vorliegen.

Dasselbe gilt von allen anderen noch übrig bleibenden binären basischen Salzen.

Vom Typus der binären sauren Salze ist nur ein einziges in der Literatur angegeben, dessen Existenz noch dazu von einem anderen Forscher bezweifelt wird.

Von ternären Doppelsalzen, die als Base außer Beryllium noch ein Metall der Alkalien enthalten, sind eine ganze Reihe normaler und basischer Salze zweibasischer Säuren in gut ausgebildeten Kristallen erhalten worden. Von mir neu dargestellt und in gut ausgebildeten Kristallen erhalten wurden folgende Salze der Malonsäure:

$$CH_2 < \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} > Be \cdot CH_2 < \begin{matrix} COO\ K \\ OOO\ K \end{matrix} + 1\ H_2\ O$$

$$CH_2 < \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} > Be \cdot CH_2 < \begin{matrix} COO\ Na \\ COO\ Na \end{matrix} + 1\ H_2\ O$$

$$CH_2 < \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} > Be \cdot CH_2 < \begin{matrix} COO\ NH_4 \\ COO\ NH_4 \end{matrix}$$

Auch ein unbeständiges saures Salz wurde erhalten:

$$CH_2 < \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix}\ Be \cdot 2\ CH_2 < \begin{matrix} COO\ Na \\ COO\ Na \end{matrix} \cdot CH_2 < \begin{matrix} COO\ H \\ COO\ H \end{matrix}$$